

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-1345

(P2002-1345A)

(43)公開日 平成14年1月8日(2002.1.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト(参考)
C 02 F 1/469		B 01 D 61/48	4 D 0 0 6
B 01 D 61/48		B 01 J 47/12	E 4 D 0 2 5
B 01 J 47/12		C 02 F 1/42	A 4 D 0 6 1
C 02 F 1/42			B
		1/46	1 0 3
		審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)	

(21)出願番号 特願2000-183640(P2000-183640)

(22)出願日 平成12年6月19日(2000.6.19)

(71)出願人 00000044  
 旭硝子株式会社  
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 菅家 良雄  
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
 旭硝子株式会内

(72)発明者 戸田 洋  
 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式  
 会社内

(74)代理人 100108741  
 弁理士 渡邊 順之

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】電気再生式脱イオン水の製造方法、その製造装置及びそれらに使用するイオン交換体層

## (57)【要約】

【課題】被処理水の硬度成分等の不純物による性能低下を防止及び解消する新規な電気再生式脱イオン水製造装置技術の提供。

【解決手段】濃縮室に収容するイオン交換体が水透過性の異なる少なくとも二層からなり、かつ水透過性の小さい層が陰イオン交換膜側に配置され、少なくともその表面に陰イオン交換基を有する。それにより陰イオン交換膜の陽極側表面での硬度成分の析出、蓄積を防止する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極を備える陽極室と、陰極を備える陰極室との間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列させ、陽極側が陰イオン交換膜で区画され陰極側が陽イオン交換膜で区画された脱塩室と陽極側が陽イオン交換膜で区画され陰極側が陰イオン交換膜で区画された濃縮室とを形成させた電気透析槽の脱塩室及び濃縮室にイオン交換体を収容し、両極間に電圧を印加しながら脱塩室に被処理水を供給して被処理水中の不純物イオンを除去する電気再生式脱イオン水製造装置において、濃縮室に収容するイオン交換体は水透過性の異なる少なくとも二層からなり、かつ水透過性の小さい層は、陰イオン交換膜側に配置され、少なくとも表面に陰イオン交換基を有するものであることを特徴とする電気再生式脱イオン水製造装置。

【請求項2】濃縮室に収容する水透過性が大きいイオン交換体層は、圧力35kPaにおける水透過性が $10 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上である請求項1に記載の電気再生式脱イオン水製造装置。

【請求項3】濃縮室に収容する水透過性の小さい層の空隙の最大孔径は、水透過性が大きいイオン交換体層の空隙の最大孔径の $2/3$ 以下である請求項1又は2に記載の電気再生式脱イオン水製造装置。

【請求項4】濃縮室に収容する水透過性の小さい層は、平均粒径 $10 \sim 600 \mu\text{m}$ の陰イオン交換樹脂からなる厚み $100 \sim 800 \mu\text{m}$ の多孔性陰イオン交換体層、平均纖維径 $10 \sim 600 \mu\text{m}$ の陰イオン交換纖維からなる厚み $50 \sim 800 \mu\text{m}$ の多孔性陰イオン交換体層、平均粒径 $10 \sim 600 \mu\text{m}$ の陽イオン交換樹脂に陰イオン交換性を有する化合物で被覆された多孔性イオン交換体層、又は平均纖維径 $10 \sim 600 \mu\text{m}$ の陽イオン交換纖維に陰イオン交換性を有する化合物が被覆された多孔性イオン交換体層である請求項1、2又は3に記載の電気再生式脱イオン水製造装置。

【請求項5】濃縮室に収容する水透過性が大きいイオン交換体層は、平均粒径 $300 \sim 1000 \mu\text{m}$ の陰イオン交換樹脂もしくは陽イオン交換樹脂の単独又は陰イオン交換樹脂及び陽イオン交換樹脂の混合物からなる厚み $1000 \sim 10000 \mu\text{m}$ の多孔性イオン交換体層、平均纖維径 $20 \sim 2000 \mu\text{m}$ の陰イオン交換纖維もしくは陽イオン交換纖維の単独又は陰イオン交換纖維及び陽イオン交換纖維の混合物からなる厚み $1000 \sim 10000 \mu\text{m}$ の多孔性イオン交換体層、平均粒径 $300 \sim 1000 \mu\text{m}$ の陽イオン交換樹脂に陰イオン交換性を有する化合物が被覆処理されている厚み $1000 \sim 10000 \mu\text{m}$ の多孔性イオン交換体層、又は平均纖維径 $20 \sim 2000 \mu\text{m}$ の陽イオン交換纖維に陰イオン交換性を有する化合物が被覆されている厚さ $1000 \sim 10000 \mu\text{m}$ の多孔性イオン交換体層である請求項1、2又は3に記載の電気再生式脱イオン水製造装置。

【請求項6】脱塩室に供給する被処理水が、電導度 $1 \sim 200 \mu\text{s/cm}$ で硬度成分が炭酸カルシウム換算で $10 \sim 2000 \text{ ppm}$ である請求項1ないし5のいずれか1項に記載の電気再生式脱イオン水製造装置。

【請求項7】平均粒径 $10 \sim 600 \mu\text{m}$ の陰イオン交換樹脂からなる厚み $100 \sim 8000 \mu\text{m}$ の多孔性陰イオン交換体層、平均纖維径 $10 \sim 600 \mu\text{m}$ の陰イオン交換纖維からなる厚み $50 \sim 8000 \mu\text{m}$ の多孔性陰イオン交換体層、平均粒径 $10 \sim 600 \mu\text{m}$ の陽イオン交換樹脂に陰イオン交換性を有する化合物で被覆された多孔性イオン交換体層、又は平均纖維径 $10 \sim 600 \mu\text{m}$ の陽イオン交換纖維に陰イオン交換性を有する化合物が被覆された多孔性イオン交換体層からなる、電気再生式脱イオン水製造装置の濃縮室において陰イオン交換膜側に配置される少なくとも表面に陰イオン交換基を有する水透過性の小さいイオン交換体層。

【請求項8】平均粒径 $300 \sim 10000 \mu\text{m}$ の陰イオン交換樹脂もしくは陽イオン交換樹脂の単独又は陰イオン交換樹脂及び陽イオン交換樹脂の混合物からなる厚み $1000 \sim 10000 \mu\text{m}$ の多孔性イオン交換体層、平均纖維径 $20 \sim 2000 \mu\text{m}$ の陰イオン交換纖維もしくは陽イオン交換纖維の単独又は陰イオン交換纖維及び陽イオン交換纖維の混合物からなる厚み $1000 \sim 10000 \mu\text{m}$ の多孔性イオン交換体層、又は平均纖維径 $20 \sim 2000 \mu\text{m}$ の陽イオン交換樹脂に陰イオン交換性を有する化合物が被覆処理されている厚み $1000 \sim 10000 \mu\text{m}$ の多孔性イオン交換体層、又は平均纖維径 $20 \sim 2000 \mu\text{m}$ の陽イオン交換纖維に陰イオン交換性を有する化合物が被覆されている厚さ $1000 \sim 10000 \mu\text{m}$ の多孔性イオン交換体層のいずれかである電気再生式脱イオン水製造装置の濃縮室における水透過性の小さいイオン交換体層の陽イオン交換膜側に配置される水透過性が大きいイオン交換体層。

【請求項9】陽極を備える陽極室と、陰極を備える陰極室との間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列させ、陽極側が陰イオン交換膜で区画され陰極側が陽イオン交換膜で区画された脱塩室と陽極側が陽イオン交換膜で区画され陰極側が陰イオン交換膜で区画された濃縮室とを形成させた電気透析槽の脱塩室及び濃縮室にイオン交換体を収容し、両極間に電圧を印加しながら脱塩室に被処理水を供給し被処理水中の不純物イオンを除去する電気再生式脱イオン水製造方法において、濃縮室に収容するイオン交換体が、水透過性の異なる少なくとも二層からなり、少なくとも表面に陰イオン交換基を有する水透過性の小さい層が、陰イオン交換膜側に配置されていることを特徴とする電気再生式脱イオン水製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気再生式脱イオ

ン(以下EDIと称する)技術により、脱イオン水を製造する技術に関する。詳しくは、医薬品製造工業、半導体製造工業、食料品工業等の各種製造業、又はボイラーワや研究施設などで用いられる純水もしくは超純水等といわれる高度に脱イオン化した脱イオン水を効率的に製造する電気再生式脱イオン水製造方法及び製造装置、並びにそれに使用するイオン交換体層に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】従来、脱イオン水の製造方法としてはイオン交換樹脂の充填床に被処理水を流し、不純物イオンをイオン交換樹脂に吸着させて除去することにより脱イオン水を得る方法が一般的である。そして、この方法では、交換・吸着能力の低下したイオン交換樹脂は再生することが必要であり、その再生は、通常酸やアルカリを用いて行われる。その結果、この方法では、面倒な再生操作と共にそれら酸やアルカリに起因する廃液が排出されるという問題がある。

【0003】このため再生の必要のない脱イオン水製造方法が望まれており、近年、薬液による再生操作が必要のないEDI法が開発され、実用化されてきている。この方法は、陰イオン交換膜と陽イオン交換膜とを交互に配置した電気透析槽の脱塩室に陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂の混合物を入れ、該脱塩室に被処理水を流すとともに、脱塩室と交互に形成、配置された濃縮室に濃縮水を流しながら電圧を印加して電気透析を行うものであり、それにより脱イオン水を製造すると共にイオン交換樹脂の再生をも同時に行うものであって、別途イオン交換樹脂の再生を行う必要のない方法である。

【0004】すなわち、従来のEDI法においては、陽極を備える陽極室と陰極を備える陰極室との間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列させ陽極側がアニオノン交換膜で区画され陰極側がカチオノン交換膜で区画された脱塩室と陽極側がカチオノン交換膜で区画され陰極側がアニオノン交換膜で区画された濃縮室とを形成させた電気透析槽の脱塩室に陰イオン交換樹脂及び陽イオン交換樹脂を収容してなる脱イオン水製造装置を使用し、電圧を印加しながら脱塩室に被処理水を流入させると共に、濃縮室に被処理水又は処理水の一部を濃縮水として流入させることにより、被処理水中の不純物イオンを除去するものである。

【0005】この方法によれば、前記したとおり脱イオン水の製造と同時にイオン交換体が連続的に再生されるため、酸やアルカリ等の薬液による再生工程とその再生に使用した廃液処理が不要であるという利点を有するものではあるが、その際、EDI装置は被処理水中のカルシウムイオンやマグネシウムイオン等の硬度成分により次第に電気抵抗が上昇し印加電圧の上昇または電流の低下を招き、更には脱塩性能の低下により生産される処理水の比抵抗が低下する問題があった。

【0006】そのため、かかる問題を克服する方法が数

多く既に提案されており、それには、例えばEDI装置に供給する被処理水を予め逆浸透膜処理を2段行い可及的に硬度成分を除去した後EDI法の被処理水として供給する方法(特開平2-40220号公報)や、別途用意した酸性水生成電解槽で水を電気分解し陽極室で生成する酸性水をEDI法の濃縮室へ通水する方法(特開平10-128338号公報)がある。このような方法の採用によりEDI法の長期性能の安定は図れるが、投資コストの増大を招き、その結果、他の脱イオン方法との比較においてEDIシステムの利点が少なくなるという別の問題が生ずることになる。

【0007】そして、脱塩室に供給する被処理水を間歇的に弱酸性化し脱塩室のイオン交換樹脂に強く吸着したイオン成分を間歇的に溶出する方法(特開平3-26390)も提案されているが、間歇処理時、処理水の比抵抗が低下する問題がある。また、アルカリ金属の塩酸塩あるいは硫酸塩水溶液を添加し電導度を100~800μS/cmとした液をEDI法の濃縮室へ供給することによりEDI法において流れる電流を安定化し高純度の処理水を得る方法(特開平9-24374号)も提案されているが、その性能の長期安定性については明らかにされてない。

【0008】さらに、それ以外にも、イオン交換体をEDI装置の脱塩室に充填するのみでなく濃縮室にも充填し、それにより電気抵抗を低下させ、電流を安定化して高純度の処理水を得る方法(WO 98/20972)の提案や、濃縮室に陰イオン交換性スペーサーネットを装填する方法(クリーンテクノロジー 1998.10 第64頁)により電気抵抗が低下でき、その結果硬度成分の析出も低減されるとの報告があるが、それらも必ずしも十分なものではない。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のEDI脱イオン水製造システム及びその後提案された長期安定化された改善脱イオン水製造方法等が有する前記したところの問題を解決する方法に関し、特にはEDI法において供給する被処理水の硬度成分等の不純物による性能低下を防止及び解消する新規EDI脱塩システムを提供することを発明の解決課題、すなわち目的とする。

【0010】そして、その課題について更に詳しく述べると、EDI法による従来の脱イオン水製造装置では、濃縮水が循環使用されていることもあり運転経過と共に濃縮室に硬度成分が濃縮され、その硬度成分(カルシウム、マグネシウム)イオンが、脱塩室より陰イオン交換膜を通して移動してきたOHイオン及び炭酸イオンと結合し水酸化物あるいは炭酸塩となり析出、蓄積することにより、電気抵抗を上昇させ、良好なイオン交換状態が損なわれることがあった。

【0011】本発明者の研究によると、濃縮室中のNaイオン、Caイオン、Mgイオン等の陽イオンは電位勾

配により陰イオン交換膜付近に最も多く分布する。一方、脱塩室内にて水解離反応で発生したOHイオンは陰イオン交換膜を透過移動し、濃縮室に到達するため陰イオン交換膜近傍は高濃度のOHイオンが存在することがわかった。その結果、濃縮室側の陰イオン交換膜表面及びその近傍において、Caイオン、Mgイオン等の硬度成分と、OHイオンや炭酸イオンとが、結合しスケール析出という現象を生じることが判明した。

【0012】本発明は、前記した研究の成果及び判明した事実を踏まえてなされたものであり、濃縮室側陰イオン交換膜表面での硬度成分の析出、蓄積を防止し、EDI装置の電気抵抗の上昇を抑制すると共に製造した脱イオン水には純度低下のない、長期的に安定したEDI技術による脱イオン水製造方法及び製造装置、並びにそれに使用するイオン交換体層を提供することを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するための電気再生式脱イオン水製造方法及び製造装置、並びに濃縮室に収容する水透過性が小さいイオン交換体層及び大きいイオン交換体層を提供するものであり、そのうちの電気再生式脱イオン水製造装置は、陽極を備える陽極室と、陰極を備える陰極室との間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列させ、陽極側が陰イオン交換膜で区画され陰極側が陽イオン交換膜で区画された脱塩室と陽極側が陽イオン交換膜で区画され陰極側が陰イオン交換膜で区画された濃縮室とを形成させた電気透析槽の脱塩室及び濃縮室にイオン交換体を収容し、両極間に電圧を印加しながら脱塩室に被処理水を供給して被処理水中の不純物イオンを除去する電気再生式脱イオン水製造装置において、濃縮室に収容するイオン交換体は水透過性の異なる少なくとも二層からなり、かつ水透過性の小さい層は、陰イオン交換膜側に配置され、少なくとも表面に陰イオン交換基を有するものであることを特徴とするものである。

【0014】そして、電気再生式脱イオン水製造方法は、前記電気再生式脱イオン水製造装置を使用して脱イオン水製造するものであり、また濃縮室に収容する水透過性の小さい層は、平均粒径10~600μmの多孔性陰イオン交換樹脂からなる厚み100~8000μmの多孔性陰イオン交換体層、平均纖維径10~600μmの陰イオン交換纖維からなる厚み50~8000μmの多孔性陰イオン交換体層、平均粒径10~600μmの陽イオン交換樹脂に陰イオン交換性を有する化合物で被覆された多孔性イオン交換体層、又は平均纖維径10~600μmの陽イオン交換纖維に陰イオン交換性を有する化合物が被覆された多孔性イオン交換体層からなるものである。

【0015】さらに、濃縮室に収容する水透過性が大きいイオン交換体層は、平均粒径300~10000μmの陰イオン交換樹脂もしくは陽イオン交換樹脂の単独又

は陰イオン交換樹脂及び陽イオン交換樹脂の混合物からなる厚み1000~10000μmの多孔性イオン交換体層、平均纖維径20~2000μmの陰イオン交換纖維もしくは陽イオン交換纖維の単独又は陰イオン交換纖維及び陽イオン交換纖維の混合物からなる厚み1000~10000μmの多孔性イオン交換体層、平均粒径300~1000μmの陽イオン交換樹脂に陰イオン交換性を有する化合物が被覆処理されている厚み1000~10000μmの多孔性イオン交換体層、又は平均纖維径20~2000μmの陽イオン交換纖維に陰イオン交換性を有する化合物が被覆されている厚さ1000~10000μmの多孔性イオン交換体層のいずれかである。

【0016】本発明では、前記した手段を採用することにより、特に脱塩室に加えて濃縮室にもイオン交換体を収容し、かつそのイオン交換体が水透過性の異なる少なくとも二層からなり、しかも水透過性の小さい層が陰イオン交換膜側に配置され少なくとも表面に陰イオン交換基を有するものとせしめることにより、陰イオン交換膜表面及びその近傍における濃縮室側での硬度成分の析出、蓄積が防止でき、電気再生式脱イオン水製造用の装置を長期運転しても電圧上昇が抑制できると共に製造された脱イオン水の比抵抗も低下する事がない。

【0017】本発明において、脱塩室に加えて濃縮室にもイオン交換体を収容し、かつそのイオン交換体を水透過性の異なる少なくとも二層からなり、しかも水透過性の小さい層が陰イオン交換膜側に配置され少なくとも表面に陰イオン交換基を有するものとせしめることにより、硬度成分の析出、蓄積が防止でき硬度成分による電気抵抗の上昇が抑制できると共に、製造された脱イオン水の比抵抗が低下せず脱イオン性能の低下も抑制できるとの理由あるいは機構等については、十分に説明しているわけではないが、本発明者は一応以下のように推測している。

【0018】前述したように、従来のEDI装置においては、陰イオン交換膜の濃縮室側表面はOHイオン濃度が高く、また電位勾配によりカルシウムイオンやマグネシウムイオン濃度も上昇している。その際に、濃縮室に単にイオン交換体を充填した場合には、脱塩室から陽イオン交換膜を透過したカルシウムイオンやマグネシウムイオン等の硬度成分を含む濃縮液は速やかに陰イオン交換膜側表面に移動し、高濃度のOHイオンにさらされ、硬度成分化合物が析出することになる。

【0019】しかしながら、本発明では、濃縮室にもイオン交換体を収容し、そのイオン交換体は水透過性の異なる少なくとも二層からなり、かつ水透過性の小さい層が陰イオン交換膜側に配置されると共に少なくとも表面に陰イオン交換基を有するものとせしめており、その結果、水透過性の大きな層を移動した硬度成分を多く含む濃縮液が水透過性の小さい層に到達した後には移動力が

低減し、陰イオン交換膜の濃縮室側表面に流れ込むことが防止されると説明できる。

【0020】また、合わせて、水透過性の大きい層から水透過性の小さい層に到達した硬度成分イオンは、水透過性の小さい層の表面に形成されている陰イオン交換性官能基との同種イオン同士による電気的反発により水透過性の小さい層の表面に侵入し難いことになり、その結果OHイオンと硬度成分イオンの反応を低減させ、陰イオン交換膜の濃縮室側表面における硬度成分化合物の析出、蓄積が抑制され、電気抵抗や脱イオン性能が安定すると説明できる。

【0021】以上の説明は、本発明の理解を助けるために述べたものであり、かかる説明により本発明が限定されるものではなく、本発明は特許請求の範囲の記載によって特定されるものであることは言うまでもない。また、以下に本発明で採用することのできる発明の実施例の形態について述べるが、本発明はその記載によって限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載によって特定されるものであることも、前記同様言うまでもない。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】本発明において濃縮室に充填するイオン交換体は、少なくとも水透過性の異なる2層からなるものであり、そのうちの水透過性の小さいイオン交換体層は、少なくとも表面に陰イオン交換基を有し、濃縮室の陰イオン交換膜側に配置されるものである。また、水透過性の大きなイオン交換体層は、水透過性の小さいイオン交換体層の陽イオン交換膜側に配置されるものである。

【0023】水透過性の小さいイオン交換体層においては、圧力35kPaにおける水透過性が $1\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上が好ましく、特に $10\sim50\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ である場合はさらに好ましい。水透過性の大きいイオン交換体層においては、圧力35kPaにおける水透過性が $10\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上が好ましく、特に $30\sim300\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ である場合はさらに好ましい。

【0024】また、水透過性の小さいイオン交換体層と水透過性の大きいイオン交換体層の水透過性の差は、圧力35kPaにおける水透過性において $5\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上が好ましく、特に $10\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ である場合はさらに好ましい。

【0025】本発明において濃縮室に収容する水透過性の小さい層は、表面に陰イオン交換基を有するイオン交換体からなるものであり、このようなイオン交換体としては、内部まで陰イオン交換性を有するいわゆる陰イオン交換樹脂あるいは陰イオン交換繊維があり、そのほかのものとしては陽イオン交換樹脂や陽イオン交換繊維の表面に陰イオン交換官能基を付与したイオン交換体もでよい。

#### 【0026】前記のような陽イオン交換体の表面に陰イ

オン交換基を付与する方法としては、陰イオン交換基もしくは陰イオン交換基に変換できるモノマー、オリゴマー溶液またはポリマー溶液を、原料陽イオン交換体表面に、付着、重合もしくは乾燥等の手段により陰イオン交換基を陽イオン交換体表面に固定する方法が好ましく使用される。そのような陰イオン交換基または陰イオン交換基に変換できるモノマーとしては、エチレンイミン、ビニルアミン、ビニルビリジン、アリルアミン、クロルメチルスチレン等が例示され、それらを原料陽イオン交換体表面に固定化する方法にはラジカル重合や放射線重合等がある。

【0027】また、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリアミジン、ヘキサメチレジアミンーエピクロロヒドリン重縮合物、ジシアジニアミドーホルマリン重縮合物、グアニジンーホルマリン重縮合物、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ポリ(4-ビニルビリジン)、ポリ(2-ビニルビリジン)、ポリ(ジメチルアミノエチルアクリレート)、ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート)、ポリ(1-ビニルイミダゾール)、ポリ(2-ビニルピラジン)、ポリ(4-ブテニルビリジン)、ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)、ポリ(N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド)またはそれらの塩を含有する水溶性ポリマーを使用する方法もある。

【0028】それらを原料陽イオン交換体表面に固定化する方法には、原料陽イオン交換体に付着後加熱処理する方法、ポリマー中の反応サイト例えば窒素原子に結合した活性水素を利用しホルマリン、エピクロロヒドリンもしくはアルキレンジハライドと反応させ不溶化する方法、または上記水溶性カチオンポリマー単位を含有する水に不溶なコポリマーの有機溶媒溶液もしくはアミノ化ポリスルホン系ポリマーの有機溶媒溶液を陽イオン交換体表面に付着した後加熱処理により固定化する方法が挙げられる。かかる陰イオン交換性官能基形成ための陽イオン交換体への被覆処理は、濃縮室に収納する前でも、濃縮室に収納した後でも実施できる。

【0029】上述した濃縮室の陰イオン交換膜側に設置される表面に陰イオン交換基を有する水透過性の小さい層は、水透過性の大きな層と比較し、空隙率が同じか小さくし、その空隙の最大孔径が、水透過性の大きな層の空隙の最大孔径の2/3以下とするのがよく、このようにすることで硬度成分の析出、蓄積を防止する等の本発明の所定性能を達成させることができる。

【0030】その際、空隙率が大きい場合は硬度成分を含む濃縮液が水透過性の小さい層を貫流し、その結果陰イオン交換膜表面における硬度成分濃度が上昇し硬度成分が析出しやすくなり好ましくなく、そのためイオン交換体は間隙率が $10\sim50\text{容積\%}$ で濃縮室に充填されるのがよい。その理由は、水が透過するイオン交換体の間隙率が $50\text{容積\%}$ 以上では電気伝導度が高いイオン交換

体の容量率が低下する結果濃縮室の電気抵抗が増加し、また硬度成分の析出防止能が低下するので、間隙率は10~50容積%、好ましくは15~40容積%になるよう充填する。

【0031】また、水透過性の小さい層の空隙の最大孔径は、水透過性の大きな層のそれの2/3以上では硬度成分を含む濃縮液が貫流しやすくなることに加え、表面に形成されている陰イオン交換基による多価陽イオンへの電気反発効果が小さくなつて多価陽イオンが透過しやすくなり好ましくなく、そのため水透過性の大きな層の最大孔径の2/3以下、好ましくは1/2以下がよい。

【0032】その空隙の具体的孔径については、最大孔径が200μm以下が好ましい。水透過性の小さい層のイオン交換体の間隙の最大孔径が200μm以上では、濃縮液中の多価カチオンが、陰イオン交換膜面に供給され易くなり、硬度成分の析出防止能が低下するので200μm以下、好ましくは100μm以下とするのがよい。なお、本発明におけるイオン交換体の最大孔径とは、ASTM F-316に記載されているバブルポイント法により求められるものである。

【0033】そのような濃縮室に収容する表面に陰イオン交換基を有する水透過性の小さい層としては、水透過性の大きな層の最大孔の2/3以下である平均粒径10~600μmの陰イオン交換樹脂からなる厚み100~8000μmの多孔性陰イオン交換体層、平均纖維径10~600μmの陰イオン交換纖維からなる厚み50~8000μmの多孔性陰イオン交換体層、平均粒径10~600μmの陽イオン交換樹脂に陰イオン交換性を有する化合物が被覆されている多孔性イオン交換体層又は平均纖維径10~600μmの陽イオン交換纖維に陰イオン交換性を有する化合物が被覆されている多孔性イオン交換体層が例示される。

【0034】本発明において濃縮室に収容する水透過性の大きなイオン交換体層、すなわち表面に陰イオン交換基を有する透過性の小さいイオン交換体層の陽イオン交換膜側に設置するイオン交換体層としては、濃縮室に必要量の液を供給できるように、圧力35kPaにおける水透過性が10kg·cm<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>以上であれば、何ら制限なく使用でき、それには陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換纖維、陰イオン交換纖維、イオン交換基を導入したネット(網)状体、あるいは陽イオン交換体の表面に陰イオン交換性を付与した樹脂、纖維、ネットが例示される。

【0035】前記した濃縮室に収容する圧力35kPaにおける水透過性が10kg·cm<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>以上で、水透過性の小さい層の陽イオン交換膜側に設置されるイオン交換体層としては、より具体的に説明すると、平均粒径300~10000μmの陰イオン交換樹脂もしくは陽イオン交換樹脂の単独又は陰イオン交換樹脂及び陽イオン交換樹脂の混合物からなる厚み1000~10000

μmの多孔性イオン交換体層がある。

【0036】また、別の形態としては、平均纖維径20~2000μmの陰イオン交換纖維もしくは陽イオン交換纖維の単独又は陰イオン交換纖維及び陽イオン交換纖維の混合物からなる厚み1000~10000μmの多孔性イオン交換体層がある。このような多孔性イオン交換体層の具体例としては纖維径200~2000μmの厚み400~4000μmのオレフィン系ネットにイオン交換基を導入し、それらを1層あるいは多層に設置した厚み400~10000μmネット状イオン交換体層がある。

【0037】さらには、イオン交換体層が陽イオン交換体の場合、その表面を陰イオン交換性を有する化合物で被覆処理したイオン交換体層が好ましく使用できる。その際には、平均粒径300~1000μmの陽イオン交換樹脂又は平均纖維径20~200μmの陽イオン交換纖維に陰イオン交換性を有する化合物が被覆された厚み1000~10000μmの多孔性イオン交換体層とするのがよい。

【0038】そして、水透過性の小さい層と、水透過性の大きな層の両層の濃縮室への充填については、湿潤粒状物を濃縮室に万遍なく詰めるか、湿潤時の容積を濃縮室容積の1.0~1.5倍と見込んだ上で、半乾燥あるいは乾燥粒状品を濃縮室に収納し、水を供給して膨潤させて濃縮室全体に充満するように充填することで達成できる。また予めイオン交換体とバインダーで濃縮室に収納しやすい形状に成形した水を透過する間隙を有するイオン交換体成形体も好ましく使用される。

【0039】濃縮室に充填した水透過性の小さい層が、陽イオン交換樹脂あるいは陽イオン交換纖維等の場合において、その表面に陰イオン交換性薄層が予め被覆されていない場合には、少なくとも硬度成分を有する供給水を脱塩処理する前に、濃縮室に陰イオン交換性化合物を含む液を供給しEDI装置内で処理することで、水透過性の小さい層の表面に陰イオン交換基を形成することができる。

【0040】前記した水透過性の小さい層と水透過性の大きな層の両層を濃縮室に充填した本発明の電気再生式脱イオン水製造装置の一般的な構成は、以下の通りである。すなわち、陽極を備える陽極室と陰極を備える陰極室との間に、複数枚の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列して、陽極側が陰イオン交換膜で区画され、陰極側が陽イオン交換膜で区画された陽イオン交換体と陰イオン交換体が充填された脱塩室と、陽極側が陽イオン交換膜で区画され、陰極側が陰イオン交換膜で区画され、陰イオン交換膜側に水透過性の小さい表面に陰イオン交換基を有するイオン交換体層及び陽イオン交換膜側に水透過性の大きなイオン交換体層が充填された濃縮室とを交互に、1~300組程度直列に配置する。このように構成したEDI水製造装置の脱塩室には被処理

水を流し、濃縮室には濃縮された塩類を排出するための水を流しながら、電流を流すことにより脱塩を行うことができる。各ユニットセルには、脱塩室において水解離が生じる2~10V程度の電圧を印加することができる。

【0041】本発明のEDI水製造装置に使用する濃縮室に充填するイオン交換体以外の部材、すなわち陰イオン交換膜、陽イオン交換膜、脱塩室に充填する陰イオン交換体及び陽イオン交換体は、特に制限なく使用することができる。例えば脱塩室に充填されるイオン交換体としては、陰及び陽イオン交換樹脂の混合体、陰イオン交換樹脂層と陽イオン交換樹脂層を交互に被処理水の流れ方向に多段に積み重ねたレイヤー構造体、陰イオン交換樹脂相と陽イオン交換樹脂相とがモザイク模様、格子模様もしくは一方のイオン交換樹脂層が連続した海相で多方のイオン交換樹脂相が海相に点在する島相の充填体が例示される。また、粒状以外の形態としてはイオン交換繊維とイオン交換樹脂との混合体、陰及び陽イオン交換繊維の混合体及びイオン交換体と導電性体との複合体などが挙げられる。

#### 【0042】

【実施例】次いで、本発明について、実施例及び濃縮室に充填するイオン交換体の製造例等に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例及び製造例等により何等限定されるものではなく、特許請求の範囲に基づいて特定されるものであることは勿論である。

【0043】【製造例1】濃縮室に充填する水透過性の異なる2層のイオン交換単層を以下のように作成した。平均粒径が550μmの強塩基性(CI型)陰イオン交換樹脂(三菱化学社製、商品名:ダイヤイオンSA-10A)を365μmの篩で、365μm以下の粒径と365μm以上の粒径に2分した。ついで篩い分けした各樹脂97質量%と線状低密度ポリエチレン(ダウケミカル社製、商品名アフィニティSM-1300)3質量%を120~130°Cで混練りした。

【0044】得られた混練り物を平板プレス130°Cで熱成形し、平均粒径600μmの樹脂からなる厚さ4mmの陰イオン交換成形体(1)と平均粒径300μmの樹脂からなる厚さ2mmの陰イオン交換成形体(2)を作成した。陰イオン交換成形体(1)は、水透過性が35kPaにおいて130kg·cm<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>、間隙の最大孔径は220μmであった。一方、陰イオン交換成形体(2)の水透過性は20kg·cm<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>、間隙の最大孔径は50μmであった。

【0045】【製造例2】濃縮室に充填する水透過性の異なる2層のイオン交換単層に関し、平均粒径が550μmの強塩基性(CI型)陰イオン交換樹脂(三菱化学社製、商品名:ダイヤイオンSA-10A)の代わりに平均粒径600μmの強酸性(Na型)陽イオン交換樹脂(三菱化学社製、商品名:ダイヤイオンSK-1B)に変

えた以外製造例1と同様に作成し、平均粒径650μmの樹脂からなる厚さ4mmの陽イオン交換体成形体

(1)と平均粒径300μmの樹脂からなる厚さ2mmの陽イオン交換体成形体(2)を作成した。陽イオン交換成形体(1)は、水透過性が圧力35kPaにおいて150kg·cm<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>、間隙の平均孔径は250μmであった。一方、陽イオン交換成形体(2)の水透過性は25kg·cm<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>、間隙の平均孔径は60μmであった。

【0046】次に、特開平2-211257号公報にしたがい作成した陰イオン交換容量2.0ミリ当量/gのポリスルホンプロック共重体を100ppm含有するジメチルホルムアミド溶液に、前記した陽イオン交換成形体(2)を浸漬し、次いで80°Cで乾燥し、表面に陰イオン交換体層を有するイオン交換成形体(3)を作成した。水透過性は圧力35kPaにおいて、23kg·cm<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>、間隙の平均孔径は55μmであった。

【0047】【製造例3】EDI水製造装置に装着する各部材を以下の様に作製した。低密度ポリエチレン70質量%とエチレン-プロピレン-ジエンゴム30質量%とをラボプラスミルで150°C、30分混合混練し得られた混合物からなるバインダーポリマーと、強塩基性陰イオン交換樹脂(三菱化学製ダイヤイオンSA-10A)の乾燥粉碎品(平均粒径50μm)とを、混合比40/60(質量比)で混合し、ラボプラスミルで130°C、50rpm、20分混練した。

【0048】得られた混練物を平板プレスにより160°Cで、加熱溶融プレスし、厚さ500μmの陰イオン交換膜1を調製した。さらに、陰イオン交換膜と対になる陽イオン交換膜は、強酸性陽イオン交換樹脂(三菱化学製ダイヤイオンSK-1B)を使用した以外は製造例3の陰イオン交換膜1と同様にして厚さ500μmの陽イオン交換膜1を調製した。

【0049】また、脱塩室に充填するイオン交換体については、カチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂及びバインダーを混合して板状に成型加工し厚み6mmのイオン交換成形体(4)を調製した。両イオン交換樹脂には、平均粒径が600μm、イオン交換容量が4.5ミリ当量/g乾燥樹脂のスルホン酸酸型(H型)陽イオン交換樹脂(三菱化学社製、商品名:ダイヤイオンSK-1B)及び平均粒径が550μm、イオン交換容量が3.5ミリ当量/g乾燥樹脂の4級アンモニウム塩型(OH型)陰イオン交換樹脂(三菱化学社製、商品名:ダイヤイオンSA-10A)を用い、イオン交換容量比が50/50となるようにした。

【0050】【実施例1】前記のように調製した陰イオン交換膜1と陽イオン交換膜1を交互に配置し、イオン交換成形体(4)を収納した脱塩室及び製造例1で作製した厚み4mm、最大孔径220μmの陰イオン交換成形体(1)を陽イオン交換膜側に、また厚さ2mm、最大

孔径 $50\text{ }\mu\text{m}$ 陰イオン交換成形体(2)を陰イオン交換膜に接するよう収納した濃縮室を、それぞれ室枠(ポリプロピレン製)を介して締め付けたフィルタープレス型透析槽からなる有効面積 $507\text{ cm}^2$ 〔横(=室枠幅) $13\text{ cm}$ 、縦(=脱塩長) $39\text{ cm}$ 〕 $\times$ 3対の電気透析槽を構成した。

【0051】この電気透析槽を具備するEDI水製造装置を用いて、工業用水を砂ろ過後、逆浸透膜装置1段で

	電気伝導度 ( $\mu\text{ S/cm}$ )	pH	シリカ ( $\mu\text{ g/L}$ )	硬度成分 ( $\text{mg/L as CaCO}_3$ )
脱塩室供給水	10	5.6	1200	0.6

【0053】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
被処理水流量(L/H/室)	90	90	90	90	90
濃縮水循環流量(L/H/室)	32	32	32	32	32
電流密度(A/dm <sup>2</sup> )	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
処理水回収率(%)	90	90	90	90	90

【0054】

【表3】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
初期	電圧(v/対)	3.4	3.2	3.1	3.2	3.2
	処理水比抵抗(MΩ·cm)	17	17	17	17	17
1000時間後	電圧(v/対)	3.4	3.2	3.1	8	6
	比抵抗(MΩ·cm)	17	17	17	2	5

【0055】[実施例2]実施例1における濃縮室に収納した陰イオン交換成形体(1)の代わりに製造例2の陽イオン交換成形体(1)を、また陰イオン交換成形体(2)の代わりに表面に陰イオン交換基を有するイオン交換成形体(3)を使用した以外は、実施例1と同様にして脱イオン試験を行い、結果を表3に示した。

【0056】[実施例3]実施例2における表面に陰イオン交換基を有するイオン交換成形体(3)の代わりに繊維状陰イオン交換ろ紙(東レ社製IONEX TIN-100H10P、最大孔径 $40\text{ }\mu\text{m}$ 、厚み2mm)を使用した以外は実施例2と同様にして脱イオン試験を行い、結果を表3に示した。

【0057】[比較例1]実施例2における陽イオン交換成形体(1)を陰イオン交換膜側に、また表面に陰イオン交換基を有するイオン交換成形体(3)を陽イオン交換膜側に配置して、実施例2とは濃縮室のイオン交換体の配置を逆にした以外は、実施例2と同様にして脱イオン試験を行い、結果を表3に示した。

【0058】[比較例2]実施例2における表面に陰イオ

ン交換基を有するイオン交換成形体(3)の代わりに陰イオン交換基を付与する前の陽イオン交換成形体(2)を使用した以外は、実施例2と同様にして脱イオン試験を行い、結果を表3に示した。

【0059】以上の実施例及び比較例の結果を示す表3から明らかのように、濃縮室の陰イオン交換膜側に、表面に陰イオン交換基を有する水透過性の小さい層を、陽イオン交換膜側に水透過性の大きな層を設置することにより、電圧が低く安定し、かつ脱イオン水の比抵抗が高く安定していることがわかる。

【0060】

【発明の効果】本発明によれば、濃縮室に収容するイオン交換体が水透過性の異なる少なくとも二層からなり、表面に陰イオン交換基を少なくとも有する水透過性の小さい層を陰イオン交換膜側に設置することにより、陰イオン交換膜の濃縮室側での硬度成分の析出、蓄積が防止でき、EDI水製造装置を長期運転しても、電圧上昇が起こることがなく、かつ脱イオン水の比抵抗の低下もない。

## フロントページの続き

(72)発明者 小松 健  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会内

(72)発明者 松村 幸夫  
千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式  
会社内

F ターム(参考) 4D006 GA17 KB01 KB11 MA03 MA13  
MA14 MC09X MC22X MC68X  
NA50 NA62 NA65 PB06 PC02  
4D025 AA04 AB19 BA08 BA13 BA25  
BA28 DA05 DA06  
4D061 DA03 DB13 EA09 EB01 EB04  
EB13 EB17 EB19 EB22 FA09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**